

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2002년09월26일
H01M 10/36	(11) 등록번호	10-0354224
	(24) 등록일자	2002년09월12일
21) 출원번호	(65) 공개번호	특2001-0063879
22) 출원일자	(43) 공개일자	2001년07월09일
73) 특허권자		
		상성에스디아이 주식회사
		대한민국
		442-390
		경기 수원시 팔달구 신동 575번지
72) 발명자		권호진
		대한민국
		330-300
		충청남도 천안시 성성동 산24번지
74) 대리인		유미특허법인
		이상현
77) 심사청구		심사관: 인치복
54) 출원명		리튬 이온 이차 전지용 망간계 양극 활물질 및 그 제조 방법

#### 요약

본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 Mn-계 양극 활물질은 1 $\mu$ m 이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 20~50 $\mu$ m의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하며, 리튬염 및 망간염에 유기용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 공정, 상기 혼합물을 교반하면서 유기용매를 증발시켜 전구체를 제조하는 공정, 및 상기 전구체를 열처리하는 공정에 의하여 제조된다.

#### 대표도

도1

#### 색인어

리튬 이온 이차 전지, Mn, 양극 활물질, 유기용매

#### 명세서

##### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질을 포함하는 반쪽 전지의 상온 수명특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질을 포함하는 반쪽 전지의 고온 수명특성을 나타낸 그래프.

도 3 내지 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질의 형상을 촬영한 SEM 사진.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 방법에 따라 제조된 활물질의 X-선 회절 패턴.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호한 Mn-계 양극 활물질을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

리튬 이온 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 물질을 음극 활물질 및 양극 활물질로 사용하고, 상기 음극과 양극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이온 이차 전지의 음극 활물질로는 흑연화 정도가 큰 천연흑연, 인조흑연과 같은 결정질계 탄소, 또는 슈도-그라파이트(pseudo-graphite) 구조, 터보스트래틱 구조를 가지는 비정질계(low crystalline) 탄소가 일반적으로 사용된다.

또한 양극 활물질로는 전이금속의 칼코겐화물(chalcogenide)이 주로 사용되고, 대표적으로는 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO<sub>2</sub>)

, 리튬 니켈 옥사이드(LiNiO<sub>2</sub>)

, 리튬 망간 옥사이드(LiMnO<sub>2</sub>)

및 Co, Ni 등을 함께 포함하는 복합 전이금속 산화물 등이 실용화 되어있다. 상기 양극 활물질 중 LiNiO<sub>2</sub>

는 값이 싸며, 높은 방전 용량을 나타내지만, 합성하기가 어려운 단점이 있으며, LiCoO<sub>2</sub>

는 실온에서 10<sup>-2</sup>

~1S/cm 정도의 양호한 전기 전도도와 전지 전압이 높은 장점이 있으며, 현재 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이지만, 제조 비용이 비싸다  
는 단점이 있다.

LiMnO<sub>2</sub>

·  
O

·  
LiMnO<sub>2</sub>

·  
등의 Mn-계 활물질은 방전 용량이 작은 단점이 있으나, Co-계 활물질에 비하여 환경 오염을 적게 유발할 뿐만 아니라, 합성하기 쉽고, 제조 비용이 비교적 싸며, 안정된 전지 시스템을 제조할 수 있으므로, 전기 자동차 등에 사용되는 대형 전지에서 적합한 양극 활물질 재료로 부각되고 있다. 그러나 이와 같

은 Mn-계 양극 활물질은 다른 양극 활물질과 달리 스핀넬 구조를 가지는 결정으로서, 특히 고온에서 Mn<sup>2+</sup>

이온이 전해액으로 용출되어, 전지의 용량 및 수명이 급격히 감소하기 때문에 현재 본격적으로 실용화되지 못하고 있다. 따라서 Mn-계 양극 활물질의 구조 또는 특성을 개선하기 위하여 Li의 당량을 1 보다 크게 하여 활물질을 합성하는 방법 또는 스핀넬 구조를 이루는 산소의 일부를 플로라이드(F) 등으로 치환하는 방법이 제안되고 있으나, 양극 활물질의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

이와 같은 Mn-계 양극 활물질을 제조하는 방법으로는 원료 산화물을 고상법에 의하여 혼합, 소성하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 예를 들면, LiOH와 MnO<sub>2</sub>

등의 금속 산화물을 약 400 내지 580℃에서 1차 열처리하여, 초기 산화물을 형성하고, 이를 다시 600 내지 780℃에서 2차 열처리하여 완전한 결정성 물질을 합성하는 방법이 사용되었다. 그러나 이와 같은 방법은 그 합성 공정이 복잡하고 많은 설비를 필요로 할뿐 만 아니라, 합성 온도가 비교적 높고 반응물의 입자크기가 크기 때문의 입자의 형상(morphology)이나 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절하는 것이 매우 곤란하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호한 Mn-계 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 합성 공정이 간단하고 온화하여 대량생산에 적합 할 뿐 만 아니라, 활물질 입자의 형상, 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절할 수 있는 Mn-계 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1μm 이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 20~50μm의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하는 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질을 제공한다. 상기 Mn-계 양극 활물질은 Li<sup>+</sup>

·  
MO<sub>2</sub>

·  
·

·  
Li

·  
MnS

Li

MF

Li

MnO

2-z

F

Li

MnO

2-z

S

Li

MnO

2-z

P

z

Li

Mn

1-y

M

y

O

2

Li

Mn

1-y

M

y

O

2-z

S

z

Li

Mn

1-y

M

y

O

2-z

F

z

Li

Mn

2

O

4

Li



Li

4n

$$-y$$

✓

C

!-2

3

- i

◀

 $1-y$ 

M

0

2-2

F

Li

✕

2

0

Li

**x**

Mn

2  
C

54

Li

✕

Mn

25

의 화학식을 가지는 활물질인 것이 바람직하다. (상기 화학식들에서 x는 0.9에서 1.1 사이의 값이고, y는 0에서 0.5사이의 값이며, z는 0에서 1.95사이의 값이며, M은 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소이다) 상기 금속 M은 Ni, Mn, Al 및 Mg로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소인 것이 더욱 바람직하고, 가장 바람직한 양극 활물질은 LiMnO

2

또는  $\text{LiMn}$ 

2

0

이다.

상기 활물질을 구성하는 미세 입자의 직경이 1 $\mu$ m보다 작거나, 활물질의 구형 입자의 직경이 20 $\mu$ m보다 작으면 활물질의 고온 수명 특성이 저하되고, 고율 충방전 조건에서 입자가 깨어지는 문제점이 있다. 또한, 상기 활물질 구형 입자의 직경이 50 $\mu$ m보다 크면 초기 용량이 저하되는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

본 발명의 합물질을 제조하기 위하여, 먼저 원하는 합물질의 성분비에 따라 리튬염 분말과 망간염 분말을 혼합한다. 또한, 금속이 치환된 합물질을 제조하기 위하여는 상기 혼합물에 Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속의 양을 더욱 첨가할 수도 있으며, 상기 혼합물을 풀타르 그라인더에서 약 5분 정도 교반하여 분말을 균일하게 혼합할 수도 있다.

상기 리튬염 및 망간염으로 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 통상적으로 사용되는 염들이 사용될 수 있으나, 리튬염으로는 리튬나이트레이트, 리튬카보네이트, 리튬아세테이트, 리튬하이드록사이드 등을 사용하는 것이 바람직하고, 망간염으로는 이산화망간(MnO<sub>2</sub>)

, 망간나이트레이트(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

, 망간퍼하이드록사이드(MnOOH), 망간카보네이트(Mn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

, 망간아세테이트 등을 사용하는 것이 바람직하다.

이 분말 혼합물에 분말이 충분히 반응할 수 있을 정도로 유기 용매를 첨가한다. 상기 유기 용매는 분말이 교반될 때 그라인딩 미디어(grinding media)로 작용하기도 한다. 상기 유기 용매로는 리튬염 분말 및 망간염 분말을 용해시킬 수 있는 모든 유기 용매를 사용할 수 있으나, 특히, 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜, 아세톤, 디메틸설폭사이드 및 아세트산으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 특히 에탄올 또는 아세톤을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

다음으로 상기 혼합물을 30~120분 정도 그라인딩 또는 교반하면서 용매를 증발시켜 용매가 거의 제거된(solvent-free) 활물질 전구체를 제조한다.

이어서 가스 분위기를 조절할 수 있는 로(furnace)내에서 건조 공기를 0.5~5리터/분의 조건으로 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체를 열처리한다. 열처리 공정은 통상 300 내지 900℃의 온도에서 수행하며, 전구체를 300 내지 600℃로 유지되는 로 내에서 1 내지 20시간 동안 1차 열처리한 후, 이를 상온으로 냉각하고, 다시 600 내지 900℃에서 1 내지 30시간 동안 2차 열처리하여, 최종 결정 형태의 활물질을 제조하는 것이 더욱 바람직하다. 더욱 바람직한 1차 열처리 조건은 350 내지 550℃에서 8 내지 12시간 열처리하는 것이며, 2차 열처리 조건은 650 내지 850℃에서 10 내지 14시간 열처리하는 것이다. 여기서 상기 1차 열처리 공정 후, 열처리된 분말을 막자 사발 등을 이용하여 재혼합하면 더욱 바람직하다. 이와 같이 함으로서 제조된 양극 활물질은 그 표면의 형상이 변형되고, 활물질 내에 잔류하는 용매 성분에 기인한 미량의 탄소에 의하여 전기전도도가 증가하여 우수한 수명특성을 나타내는 것으로 생각된다. 이와 같이 제조된 본 발명의 양극 활물질을 이용하여 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

[실시예]

이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 예이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

(실시예 1)

LiOH 분말(일본 Junsei Chemical 제조)과 MnO<sub>2</sub>

분말(알드리치사 제조)을 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되도록 측량하여 막자사발에 놓고, 상기 분말이 잠길 정도의 에탄올을 그라인딩 미디어로서 혼합한 다음, 30분간 교반하여 에탄올이 모두 증발된 활물질 전구체를 제조하였다. 이 전구체를 450℃에서 10시간 열처리한 다음, 상온으로 냉각하고, 막자사발에서 재혼합한 다음, 다시 750℃에서 12시간 건조공기를 블로잉하면서 열처리하여, 스핀넬 구조를 가지는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

를 제조하였다.

상기 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

, 바인더로서 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 도전제로서 슈퍼 P(제조사?)를 94: 3: 3의 중량비율로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 용해시켜 극판 제조용 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 AI-호일 극판에 도포한 후 닥터-블레이드를 이용하여 평탄화한 다음, 120℃ 오븐에서 3시간 건조한 후 압착하여 코인셀용 양극 활물질 극판을 제조하였다.

이 극판과 Li-금속을 대극으로 사용하고, 에틸렌카보네이트 50중량%, 디메틸카보네이트 50중량% 및 LiPF<sub>6</sub>

6

1M 농도)로 이루어진 전해액으로 사용하여 반쪽 전지(half-cell)를 구성한 후, 4.3V 내지 3.0V 사이에서 0.1C  $\leftrightarrow$  0.1C(1회), 0.2C  $\leftrightarrow$  0.2C(3회), 0.5C  $\leftrightarrow$  0.5C(10회), 1C  $\leftrightarrow$  1C(25회)로 전류량을 변화시키면서 충방전 평가를 실시하여 양극 활물질의 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

#### 실시에 2)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후, 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

#### 비교예 1)

LiOH 분말(일본 Junsei Chemical 제조)과 MnO

분말(알드리치사 제조)을 Li/Mn의 몰비가 0.5가 되도록 측량하여 막자사발에 넣고, 30분간 건식으로 교반하여 활물질 전구체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

실시에 1, 2 및 비교예 1의 반쪽 전지의 수명특성을 25℃ 및 50℃에서 측정하여 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 도시하였다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 활물질은 종래의 건식법에 의하여 제조한 활물질보다 상온 및 고온에서 수명특성이 우수하며, 충방전 속도의 변화에 따른 용량의 변동도 적음을 알 수 있다.

#### 실시에 3)

Li/Mn의 몰비가 0.58이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

#### 실시에 4)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

#### (비교예 2)

Li/Mn의 몰비가 0.58이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

실시에 3, 4 및 비교예 2에 의하여 제조된 양극 활물질의 형상을 SEM으로 촬영하여 그 결과를 각각 도 3, 4 및 5에 도시하였으며, 상기 활물질들에 대한 X-선 회절 패턴을 도 6에 나타내었다. 도 3 내지 4에 도시된 바와 같이 본 발명의 Mn-계 양극활물질은 1 $\mu$ m 이상의 직경을 가지는 미세 입자 덩어리가 모여 20~50 $\mu$ m의 직경의 구형 입자를 형성하고 있는 반면, 비교예 2의 활물질은 0.1 $\mu$ m크기의 초미세입자의 존재가 확연히 확인된다. 또한, 도 6에 도시된 바와 같이 실시예 3, 4 및 비교예 2에 의하여 제조된 양극활물질은 모두 유사한 결정구조를 가지고 있으므로 본 발명의 활물질은 표면 형상만 변화되었을 뿐, 결정구조 자체는 변동이 없음을 알 수 있다.

#### (실시에 5)

Li/Mn의 몰비가 0.66이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

#### (실시에 6)

유기용매로서 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

비교예 3)

Li/Mn의 몰비가 0.66이 되도록 LiOH 분말과 MnO

분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질 및 반쪽 전지를 제조한 후 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

실시예 5, 6 및 비교예 3의 전지의 수명특성을 평가한 결과, 실시예 1, 2 및 비교예 3과 유사한 결과를 나타내었으며, Li/Mn의 몰비가 변동되는 경우에도 본 발명의 양극 활물질이 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명의 리튬 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질은 고온에서의 수명 특성, 열적 안정성 등 전기 화학적 특성이 양호하다. 또한 본 발명의 Mn-계 양극 활물질의 제조방법은 합성 공정이 간단하고 온화하여 대량생산에 적합할 뿐만 아니라, 활물질 입자의 형상, 표면적, 기공크기 등의 물리적 성질을 조절할 수 있는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(삭제)

청구항 2.

(삭제)

청구항 3.

(삭제)

청구항 4.

(정정)

(a) 리튬염 및 망간염에 유기용매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 공정;

(b) 상기 혼합물에 Cr, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속의 염을 첨가하는 단계;

(c) 상기 금속의 염이 첨가된 혼합물을 교반하면서 유기용매를 증발시켜 전구체를 제조하는 공정; 및

(d) 상기 전구체를 열처리하는 공정

을 포함하는 1  $\mu\text{m}$  이상의 직경을 가지는 미세 입자가 모여 형성된 20 ~ 50  $\mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 구형 입자를 포함하는 Li

$\text{Mn}$

$^{1-y}$

M

$^y$

O

$^2$

, LiMn

$^{1-y}$

MyO

$^{2-2}$

S

$^2$

, Li

$^x$

Mn



Li

Mn

및 Li

Mn

상기 화학식들에서, x는 0.9에서 1.1 사이의 값이고, y는 0에서 0.5 사이의 값이며, z는 0에서 1.95 사이의 값이며, M은 Cr, Sr, La, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소이다)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이온 이차 전지용 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 5.  
(삭제)

청구항 6.

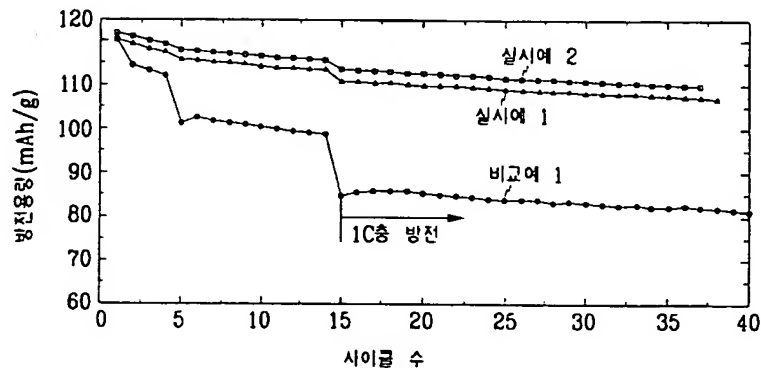
제4항에 있어서, 상기 유기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 아세톤, 디메틸설폭사이드 및 아세트산으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7.

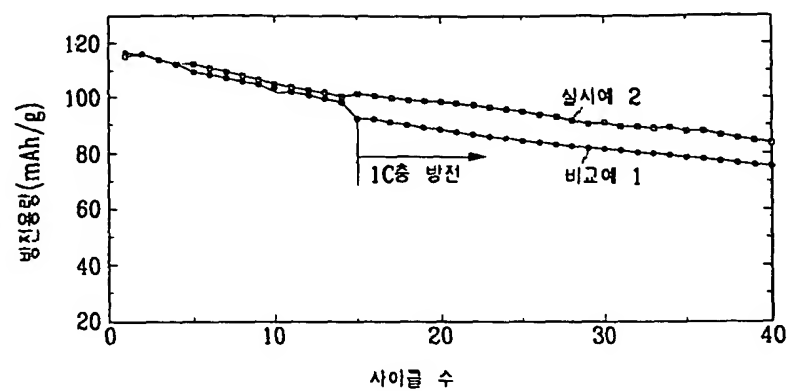
제4항에 있어서, 상기 열처리 공정은 상기 전구체를 300 내지 600℃로 1 내지 20시간 동안 1차 열처리한 후, 이를 상온으로 냉각하고, 다시 600 내지 900℃에서 1 내지 30시간 동안 2차 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Mn-계 양극 활물질의 제조 방법.

도면

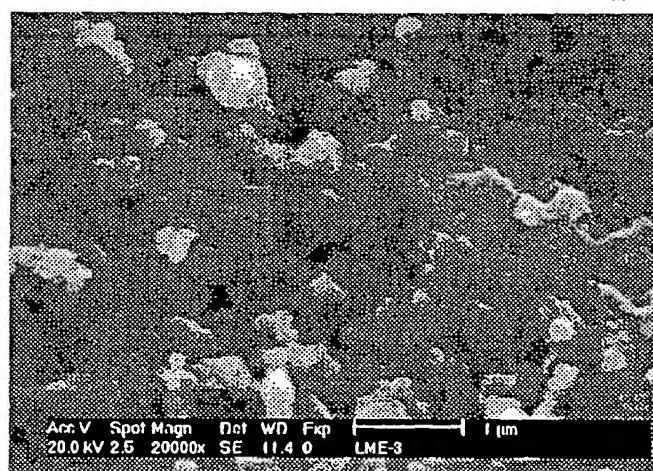
도면 1



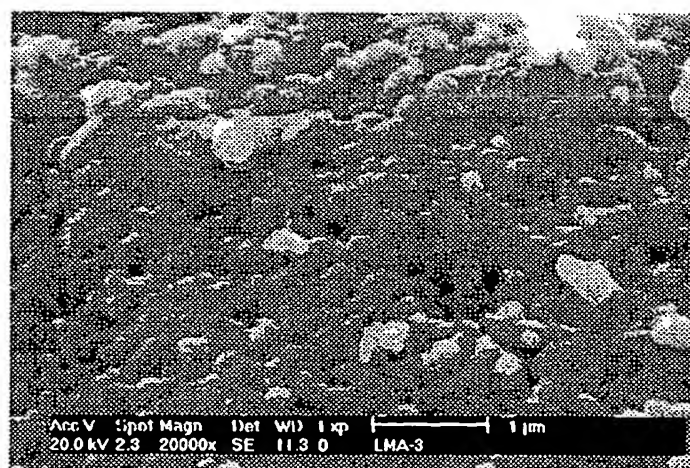
도면 2



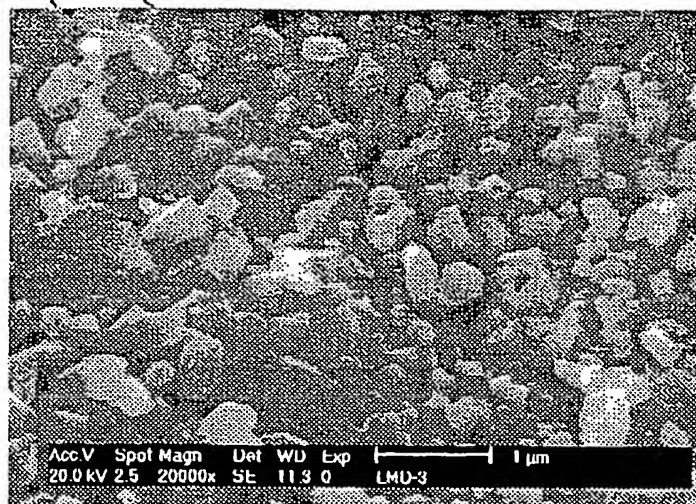
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

